Über die Einwirkung von Benzylamin und Methylbenzylamin auf das Chlormethylat des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Chlorpyrazols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

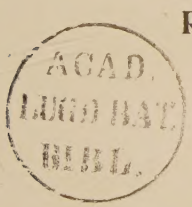
hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Richard Blume,

Apotheker,

aus Hannover.



Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1904.

Referent: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

Meiner Mutter

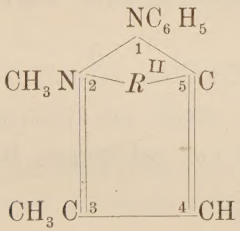
in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549203_0089

Theoretischer Teil.

Durch die Arbeiten von A. Michaelis und dessen Schülern ist gezeigt worden, daß sich das Sauerstoffatom des Antipyrins durch andere dem Sauerstoff anologe Elemente oder durch zweiwertige zusammengesetzte Radikale ersetzen läßt. Man erhält so Verbindungen, die man im allgemeinen als Pyrine bezeichnet und die der allgemeinen Formel



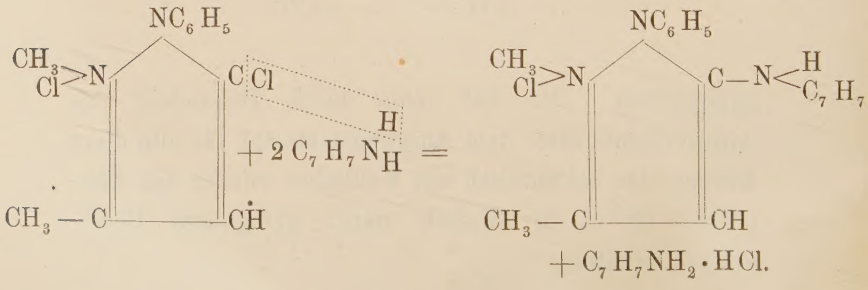
entsprechen. So hat man durch Behandeln des Antipyrinchlorides, dem Ausgangsmaterial für alle diese Körper, das bekanntlich mit Kalilauge wieder das Antipyrin, ($R^{II} = O$) liefert, unter geeigneten Bedingungen erhalten:

mit KSH das Thiopyrin, $R^{II} = S$,
mit KSeH „ Selenopyrin, $R^{II} = Se$,
mit NH_3 das Iminopyrin, $R^{II} = NH$,
mit $NH_2C_2H_5$ das Äthyliminopyrin, $R^{II} = NC_2H_5$,
mit $NH_2C_6H_5$ das Anilopyrin, $R^{II} = NC_6H_5$.

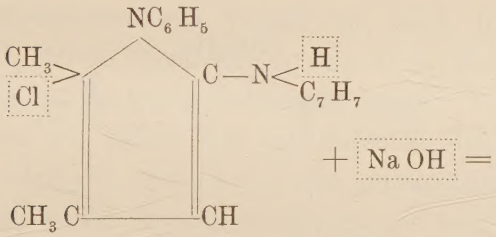
Ferner hat man ausgehend von Chlormethylaten isomerer Pyrazole, in denen z. B. der in 1-Stellung befindliche Phenylrest durch Tolyl, α-, resp. β-Naphtyl oder auch einfach gebromtes Phenyl ersetzt war, durch Einwirkung von einigen der oben angegebenen Substanzen bei Temperaturen bis 150° die entsprechenden Pyrine erhalten.

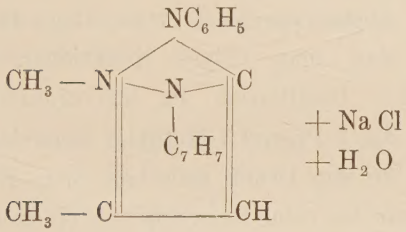
Mir war die Aufgabe gestellt, die Einwirkung von Benzylamin auf das Antipyrinchlorid zu studieren. Dieselbe geht, besonders wenn das Chlorid völlig trocken und das Benzylamin frisch destilliert ist, äußerst lebhaft beim Zusammenbringen der Komponenten vor sich, indem sich die Mischung unter starker Selbsterwärmung verflüssigt.

Das beim Erkalten kristallinisch erstarrende Einwirkungsprodukt stellt ein Gemisch von salzsaurem Benzyliminopyrin und salzsaurem Benzylamin dar:



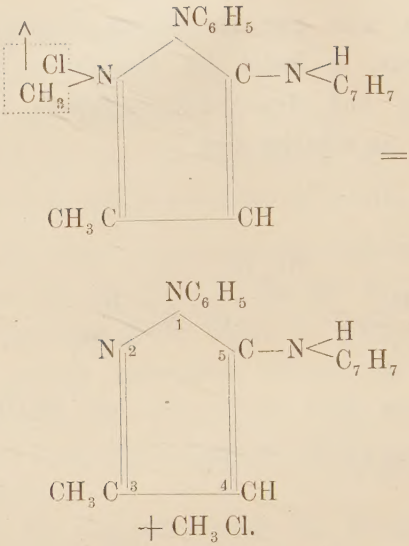
Setzt man nun zu diesem Gemisch verdünnte Natronlauge, so findet die Abspaltung des Chlors in 2-Stellung und des Wasserstoffatoms in 5-Stellung statt und es scheidet sich





ein hellgelbes Öl ab, das Benzyliminopyrin und Benzylamin enthält; letzteres wird am zweckmäßigsten mit Wasserdämpfen abgetrieben und so das Benzyliminopyrin erhalten.

Erhitzt man nun aber das Gemisch, das, wie angegeben, salzsaures Benzyliminopyrin und salzsaures Benzylamin enthält, höher, also auf za. 180—200°, so spaltet das salzsaure Benzyliminopyrin Chlormethyl ab und man erhält nun das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazol.



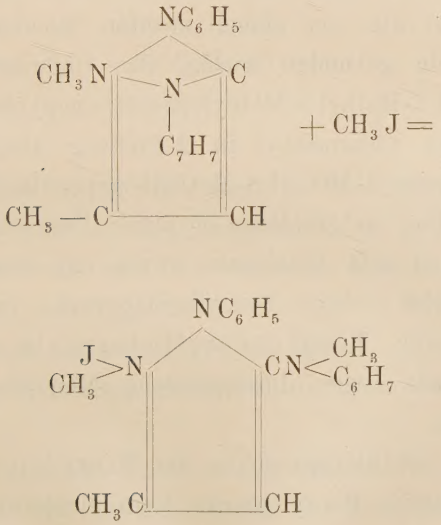
Diese Abspaltung kann man aber auch dadurch bewirken, daß man obiges Reaktionsprodukt einer fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raume unterwirft; das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazol geht unter 20 mm Druck zwischen 230—235° über.

Will man das reine Benzyliminopyrin in das genannte Pyrazol überführen, so destilliert man es mit Salmiak, wobei auch hier zunächst nach dem Entweichen des Ammoniaks das salzsaure Benzyliminopyrin gebildet und aus diesem Chlormethyl abgespalten wird.

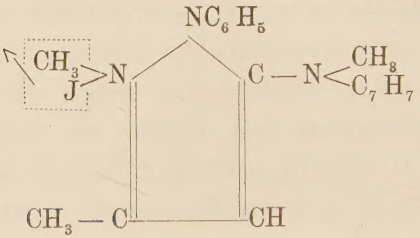
Anderseits gelingt es leicht, aus diesem Pyrazol das Benzyliminopyrin zu gewinnen, wenn man an das Pyrazol Jodmethyl anlagert und das erhaltene Additionsprodukt mit verdünnter Natronlauge behandelt; schüttelt man dann mit Äther aus, so hinterbleibt nach dem Verjagen desselben das Benzyliminopyrin.

Die Eigenschaften des Benzyliminopyrins charakterisieren dasselbe als ein Homologes des Anilopyrins. Seine Lösungen — es ist in Wasser und zwar hierin leichter als das Anilopyrin — in Alkohol, Äther, Benzol usw., in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich — reagieren stark alkalisch und ziehen mit großer Begierde Kohlensäure und Wasser an; auch die Base selbst hat letztere Eigenschaften, weshalb die Elementaranalyse leicht zu wenig Kohlenstoff ergibt. Das salzsaure Salz ist, ebenso wie das Karbonat, leicht zerfließlich, dagegen zeichnet sich das jodwasserstoffsaure Salz durch großes Kristallisationsvermögen aus: 3 Analoga mit den entsprechenden Salzen des Anilopyrins.

Das Jodmethylat des Benzyliminopyrins, welches unter Aufspaltung der 2-5-Bindung gebildet wird,



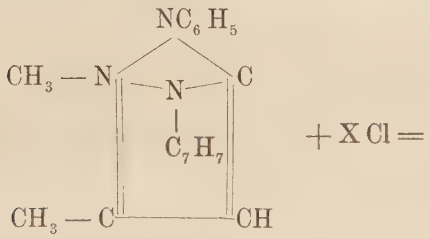
gibt bei der Destillation im luftverdünnten Raum unter Abspaltung des in 2-Stellung befindlichen Jodmethyls

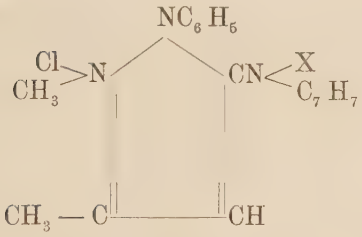


das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Methylbenzylaminopyrazol ein dickflüssiges gelbes Öl, das sich auch bildet, wenn man Antipyrinchlorid und Methylbenzylamin bei 180 bis 190° auf einander einwirken läßt. Die Umsetzungsvorgänge waren hierbei die entsprechenden, wie bei der Darstellung des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazols: es bildet sich zunächst unter Austritt von Salzsäure, die von einem zweiten Moleküle Methylbenzylamin gebunden wurde, das Chlormethylat des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Methylbenzylaminopyrazols, worauf sich dann Chlormethyl in 2-Stellung abspaltete und das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Methylbenzylaminopyrazol entstand. Das so erhaltene Pyrazol (Pseudobenzyliminopyrin) und sein Platinsalz waren mit dem aus dem Jodmethylat des Benzyliminopyrins entstandenen Pseudopyrin, Pseudobenzyliminopyrin und sein Platinsalz, wie diesbezügllche Versuche ergaben, identisch.

Die Additionsprodukte des Benzyliminopyrins mit Acetylchlorid, Benzylchlorid, Benzoylchlorid, welche in

derselben Weise entstehen, wie die Jodalkylate des Benzyliminopyrins, entsprechen folgenden Formeln:





$X = C_6H_5CH_2 —$
$= C_6H_5CO —$
$= CH_3CO —.$

Da diese Körper auch zugleich Chlormethylate sind, lassen sie sich in die entsprechenden Jodmethylate überführen, wenn man ihre wässerige Lösung mit einer verdünnten Jodkaliumlösung versetzt; die Jodmethylate scheiden sich alsdann zuerst als Öle ab, die aber bald zu weißen Kristallen erstarren, die sich sehr ähnlich sehen.

Sie stellen also einerseits das Jodbenzoylat, resp. das Jodacetylat und das Jodbenzylat des Benzyliminopyrins

dar, anderseits sind sie Jodmethylate der entsprechenden 5-Pyrazole, also des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzoylbenzylaminopyrazols, des 1 Phenyl 3-Methyl 5-Acetylbenzylaminopyrazols und des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Dibenzylaminopyrazols.

Diese ihnen zugrunde liegenden Pyrazole kann man aus ihnen, wie auch noch und zwar leichter, aus den Chlormethylaten, aus welchen sie entstanden sind, erhalten, wenn man sie im luftverdünnten Raume destilliert. Sie zersetzen sich dann unter denselben Erscheinungen, wie sie bei der Destillation des Jodmethylates des Benzylopyrins auftreten: Nachdem sie geschmolzen, spaltet sich unter starkem Aufschäumen das Chlor- resp. Jodmethyl ab, und es destillieren dann bei höheren Graden hellgelbe Öle über, die nach längerem Stehen auf Eis kristallinisch erstarren. So sind erhalten das

1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzoylbenzylaminopyrazol,

das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Dibenzylaminopyrazol,

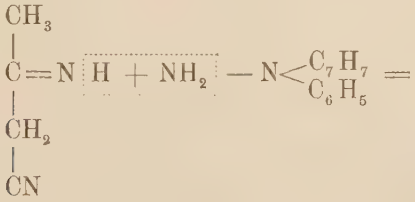
und das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Acetylbenzylaminopyrazol, drei gut kristallisierende Körper, die Platin- etc. Doppelsalze geben.

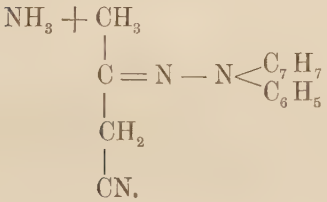
Es wurde versucht, das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Dibenzylaminopyrazol auch durch Einwirkung von Dibenzylamin auf Antipyrinchlorid darzustellen, doch hatten die verschiedentlich angestellten Versuche keinen Erfolg.

Die Untersuchungen der Einwirkung von salpetriger Säure, von Salpetersäure, von Cl, Br und J auf das Benzyliminopyrin, bezw. das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazol, wurden, da die Produkte stark verharzten, fallen gelassen.

Analog der von Walther[1] angegebenen Darstellung des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Aminopyrazols wurde folgender Versuch der Darstellung des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazols gemacht:

Nach Angabe von Holzwart[2] erhält man bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Acetonitril in Äther das Diacetonitril. Schüttelt man dies mit as-Benzylphenylhydrazin in essigsaurer Lösung, so erhält man das Benzylphenylhydrazon des Diacetonitrils in wohl ausgebildeten Kristallen, wie Burns[3] analog aus dem Diacetonitril und dem Phenylhydrazin das Phenylhydrazon des Diacetonitrils erhalten hat:



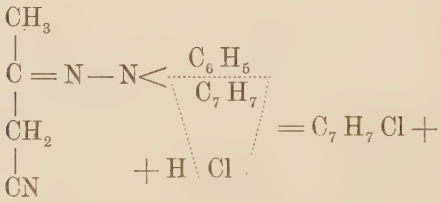


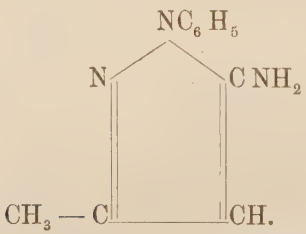
Das Benzylphenylhydrazon des Diacetonitrils wurde nach der von Walther[4] angegebenen Methode mit

[1] Journ. f. pr. Chemie 55, 143.
[2] „ „ „ „ 37.
[3] „ „ „ „ 47, 131.
[4] „ „ „ „ 55, 143.

alkoholischer Salzsäure behandelt und ein Körper erhalten, der bei 116° schmolz und sich als das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Aminopyrazol ergab, wie sowohl durch dessen charakteristische Farbenreaktion[1] mit Ferricyankaliumlösung und Ferrichlorid, als auch durch die Eigenschaft, aus ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel auszuscheiden, bewiesen wurde. Das salzsaure Salz des Pyrazols schmolz analog dem 1-Phenyl 3-Methyl 5-Aminopyrazols bei 198°.

Es hatte sich augenscheinlich bei der Umlagerung des Moleküles zum ringförmigen Pyrazol Benzylchlorid abgespalten, wie aus folgender Formel hervorgeht:



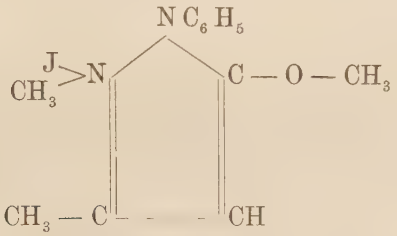


Wie nun die Darstellung der oben genannten Pyrine aus dem Antipyrinchlorid in analoger Weise

[1] Brust, Dissertation, Rostock 1903, pag. 36.

erfolgt ist, so zeigen dieselben auch infolge der gleichen Configuration im Molekül gleiche Eigenschaften, welche hier einmal zusammengestellt sein mögen.

Knorr erwähnt zunächst die Anlagerung von Jodalkylen an Antipyrin[1] und kommt nach längeren vergleichenden Untersuchungen zu dem Schlusse, diesem Additionsprodukte die Konstitutionsformel:



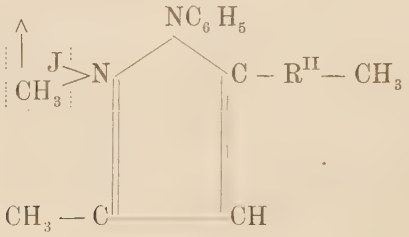
zu geben. Das Jodalkyl addiert sich also an die Pyrine derart, daß sich die 2-5-Bindung aufspaltet, das J in 2-Stellung und das CH_3 in 5-Stellung geht.

Setzen wir hier für das Sauerstoffatom die oben genannten R^{II} ein, so haben wir die Formeln für sämtliche Jodalkylate der angegebenen Reihe. Auch hier sind die Vorgänge bei der Darstellung analoge.

Schon beim Zusammenbringen der Komponenten tritt die Reaktion unter Wärmeentwicklung,[2] zum Teil sogar unter explosionsartigen Erscheinungen[3] auf, und es resultieren Körper, welche sämtlich großes Kristallisationsvermögen besitzen.

[1] Annal. 293, 3.
[2] Annal. 320, 13. 320, 36.
[3] Ber. 36, 3274.

Werden die Jodmethylate im luftverdünnten Raume destilliert, so spaltet sich das in



2-Stellung befindliche CH_3J ab und es entstehen Pyrazolderivate, die Knorr als Pseudokörper bezeichnet. So entsteht aus dem Jodmethylat des Thiopyrins

das Pseudothiopyrin, d. i. das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Thiomethylpyrazol;

des Anilopyrins das Pseudoanilopyrin, d. i. das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Methylanilinopyrazol;

des Benzyliminopyrins das Pseudobenzyliminopyrin, d. i. das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Methylbenzylaminopyrazol.

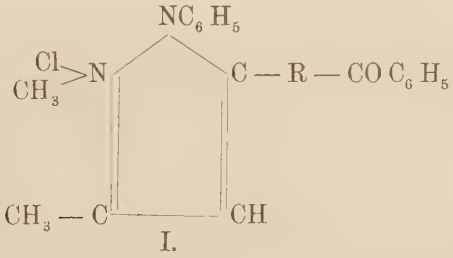
Die so entstehenden „ . . . . . Methylpyrazole“ reagieren sämtlich mit Jodmethyl bedeutend schwerer, als die ihnen zugrunde liegenden Pyrine; erst nach mehrstündigem Erhitzen im Einschmelzrohr addieren sie Jodalkyle.

Ebenso analog in Art und Weise der Entstehung sind die Chlor- resp. Jodbenzoylate der oben genannten Pyrine.

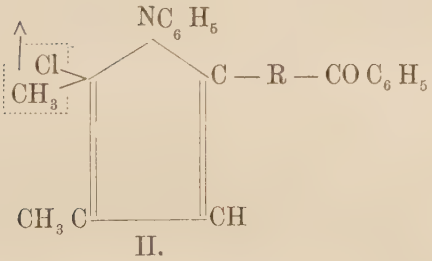
Knorr und Rabe[1] stellten zuerst das Anlagerungsprodukt von Benzoylchlorid und Antipyrin her und

[1] Annal. 293, 43.

konstatierten, daß diese Körper direkt vermischt unter Erwärmung reagieren und zwar noch rascher und leichter als mit Jodalkylen. Diese Angaben sind auf die Chlorbenzoylate aller Pyrine anwendbar; ja noch weiter geht ihr analoges Verhalten. Beim Erhitzen im luftverdünnten Raume spalten sie unter Sinken des Vakuums CH_3Cl ab, das Vakuum wächst wieder und es destillieren Öle über, die nach einiger Zeit zu wohlausgebildeten Kristallen erstarren.



I.



II.

Auf diese Weise hat man dargestellt: aus dem Chlorbenzoylat

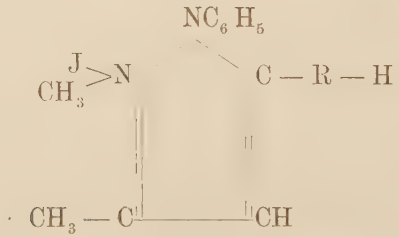
des Antipyrins[1] das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzoylpyrazolon;

[1] Annal. 293, 45 u. folg.

des Anilopyrins[1] das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzoyl-anilinopyrazol;
des Benzyliminopyrins das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzoyl-benzylaminopyrazol
und neuerdings
des Thiopyrins das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzoyl-thiopyrazol.

Ebenso vollkommen gleichmäßig verlaufen die Reaktionen bei Darstellung der jodwasserstoffsauren Salze der Pyrine und ihre Destillation im luftverdünnten Raume.

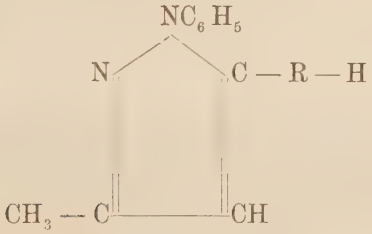
Ihre Darstellung geschieht in der Weise, daß man zu der Lösung der Pyrine in verdünnter Salzsäure, die also ihr chlorwasserstoffsaures Salz enthält, verdünnte Jodkaliumlösung zusetzt, worauf sich sofort, zuerst meist als dickes Öl, das aber bald kristallinisch wird, das jodwasserstoffsaure Salz ausscheidet. Dies ist bei allen Pyrinen durch gutes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet; weiße glänzende Kristalle von der allgemeinen Formel:



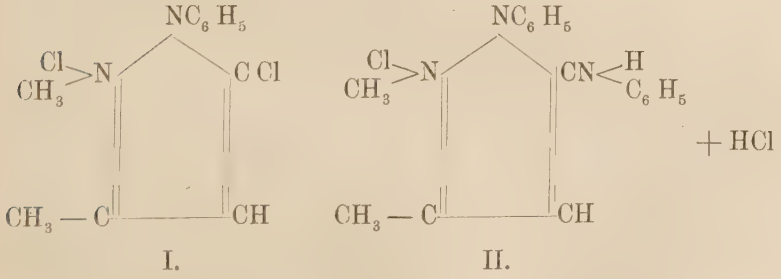
Destilliert man die jodwasserstoffsauren Salze im luftverdünnten Raume, so wird das in 2-Stellung

[1] Hepner, Dissertation, Rostock 1904.

befindliche Jodmethyl abgespalten und es gehen bei höherer Temperatur dickflüssige Öle über, die meist — nur die Benzylverbindung macht hier eine Ausnahme — kristallinisch erstarren und die Pyrazole darstellen von der Formel:

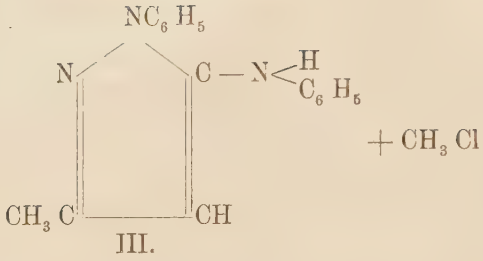


Die Körper von dieser Formel, bei denen R durch NH, resp. Substituenten dieses Restes ersetzt sind, hat man auch erhalten, wenn man auf das Antipyrinchlorid bei höherer Temperatur (160 °—200 °) Ammoniak, resp. die betreffenden Amine einwirken ließ.



I. II.

Antipyrinchlorid.



III.

1-Phenyl 3-Methyl 5-Anilinopyrazol.

Formel II zeigt das Zwischenprodukt, aus dem sich das Chlormethyl in 2-Stellung bei höherer Temperatur abspaltet und den Endkörper, entsprechend Formel III, ergibt.

Lagert man Jodmethyl an die 5 . . . . inopyrazole, so erhält man Körper, die identisch sind, wie die Formel zeigt, mit den jodwasserstoffsauren Salzen der entsprechenden Pyrine und in der Tat kann man diese aus ihnen gewinnen, wenn man die Jodmethylate mit verdünnter Natronlauge versetzt, worauf man dem Gemisch mit Äther die betreffenden Pyrine entziehen kann.

Diese zahlreichen übereinstimmenden Reaktionen der Pyrine lassen notgedrungen den Schluß ziehen, daß diese gleich konstituiert sein müssen.

Für die Konstitution des Thiopyrins sind folgende Überlegungen und die daraus folgenden Schlüsse von Bedeutung.

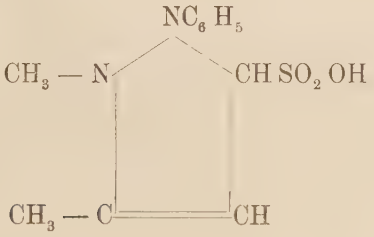
Von Michaelis und Bindewald[1] wurde bei Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das Thiopyrin

[1] Annal. 320.

ein Thiopyrintrioxyd nach der Gleichung erhalten:

$$C_{11}H_{12}N_2S + 6Cl + 3H_2O = C_{11}H_{12}N_2SO_3 + 6HCl.$$

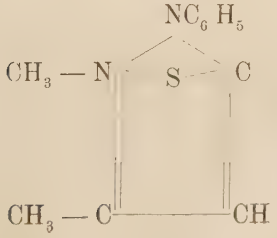
Wenn nun im Antipyrin das Sauerstoff-Atom in 5-Stellung sich befände, demzufolge im Thiopyrin das Schwefelatom ebenfalls dort, so müßte das Trioxyd folgende Konstitution besitzen:



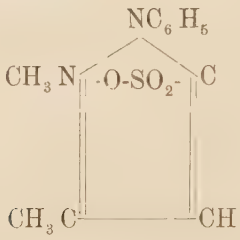
Die Verbindung müßte also eine Säure sein und Salze bilden, während schon das vorliegende Trioxyd sich wie ein Salz verhält. Dieses beweist auch, daß man es neuerdings dargestellt hat aus dem Antipyrinchlorid durch Kochen mit Natriumsulfitlösung:

$$C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + Na_2SO_3 = C_{11}H_{12}N_2SO_3 + 2NaCl.$$

Entspricht das Thiopyrin der Formel

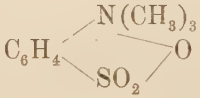


so ist dem Trioxyd die Formel

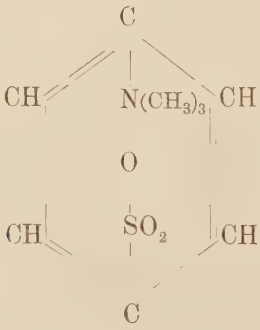


zu geben.

Ein Analogon zu der Konfiguration dieses Moleküles zeigt die von Grieß[1] dargestellte Trimethyl-p-anilinsulfonsäure



die Grieß erhielt aus Sulfanilsäure, Kaliumhydroxyd und Jodmethyl. Die analoge Art der Konstitution tritt deutlich hervor, wenn man die rationelle Formel betrachtet:



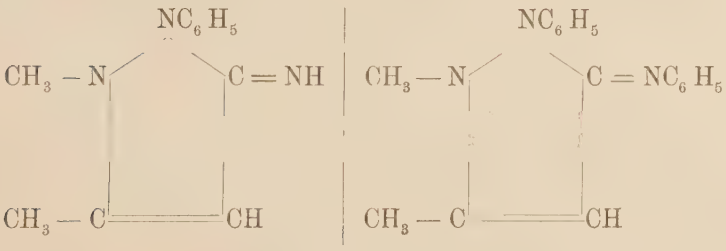
Während nun diese Tatsachen die 2-5-Formel des Thiopyrin bestätigen, ist für die gleiche Konstitution

[1] Ber. 12, 2116.

des Selenopyrins der Umstand von Wichtigkeit, daß das Selenopyrin bei der Oxydation ebenfalls ein Trioxyd liefert, und nicht unter Abspaltung von Selen Antipyrin gebildet wird.

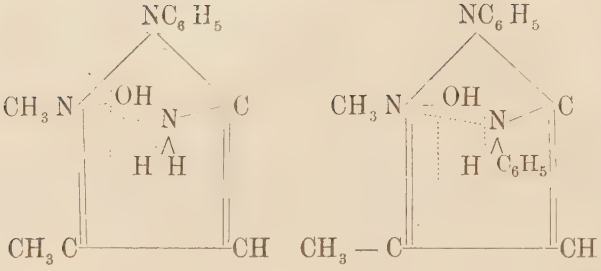
Für die Beurteilung der Konstitution der Pyrine, welche durch Eintritt eines Imin- resp. eines substituierten Iminrestes entstanden sind, ist die alkalische Reaktion von großer Wichtigkeit.

Nimmt man eine Konstitution an, welche der Knorrschen Antipyrinformel entspricht:

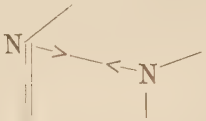


so erklären dieselben nicht die stark alkalische Reaktion des Anilopyrins, des Benzyliminopyrins, und der Säurederivate des Iminopyrins, zumal da 1-Phenyl 3-Methyl 5-Aminopyrazol nicht auf Lakmus reagiert.

Nimmt man diese Reaktion dagegen als eine Folge der Tatsache an, daß man in diesen Pyrinen Anhydride von Ammoniumhydroxyden, die stets basisch reagieren, vor sich hat,



so ist diese Alkalität leicht erklärt. Außerdem bietet diese Konstitutionsformel einen Aufschluß über die große Additionsfähigkeit der Pyrine gegen Jodalkyle, Jodacyle resp. Chloracyle, Chlor- bezw. Jodwasserstoffsäure, indem sie hervorgehend aus der Wegnahme des „OH—H“ eine Spannung zwischen den beiden



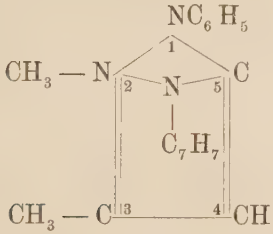
Atomen eintreten läßt, die stets bestrebt sein wird, sich unter gegebenen Bedingungen auszugleichen, was mit einer Aufspaltung an dieser Stelle gleichbedeutend ist.

Alle diese Beobachtungen drängen zu dem Schlusse, daß diejenige Formel, welche am besten alle diese Vorgänge erklärt, nämlich die von A. Michaelis vertretene 2-5 Pyrinformel, als die richtige anzusehen ist.

Experimenteller Teil.

1-Phenyl 2-3-Dimethyl 2-5-Benzyliminopyrazol.

Benzyliminopyrin.[1]



Das nach Angaben von A. Michaelis und R. Pasternack aus Antipyrin und Phosphoroxychlorid hergestellte Antipyrinchlorid[2], d. i. das Chlormethylat des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Chlorpyrazols, und Benzylamin wurden in einem Kölbchen zusammengebracht und zwar im Verhältnis von 1 Molekül des Chlormethylates mit 2 Molekülen der Base. Es begann alsbald die Reaktion, was sich in einer starken Selbsterwärmung äußerte.

[1] Molekulargewichts- und molekulare Leitfähigkeitsbestimmungen vide pag. 57 u. folg.

[2] Ber. XXXII, 2398.

Das Gemisch wurde dann 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das Produkt, welches nach dem Erkalten fest wurde mit verdünnter Natronlauge zerlegt in ein Öl und eine wässerige Lösung. Nach wiederholtem Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren desselben wurde das zurückbleibende dicke, dunkelgelbe Öl, um Benzylamin zu entfernen, 4 Stunden lang mit Wasserdämpfen behandelt, d. h. solange, bis die übergehende Flüssigkeit die alkalische Reaktion des Benzylamins nicht mehr zeigte.

Es hinterblieb ein dickes rotbraunes Öl, zum größeren Teil in Wasser suspendiert, zum geringeren in demselben gelöst, das wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und durch Verdampfen dieses Lösungsmittels im Exsikkator isoliert wurde. Um die Substanz analysenrein zu erhalten, wurde dieselbe in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit verdünnter Jodkalium-Lösung versetzt,[1] worauf sich das jodwasserstoffsaure Salz kristallinisch abschied. Durch Schütteln mit Natronlauge und Äther ging die Base in den Äther; derselbe wurde im Exsikkator verdampft. Nach mehrtägigem Stehen über Phosphorpentoxyd war die Substanz, die nun ein hellbräunliches Öl darstellt, analysenrein. Es erstarrt auch bei längerem Abkühlen nicht.

In viel heißem Wasser ist dasselbe vollkommen löslich und erteilt der Lösung eine stark alkalische Reaktion; Alkohol und Äther lösen das Öl leicht auf, ebenso Benzol, Ligroin, und Chloroform.

[1] Näheres s. u. Jodwasserstoff-Salz d. Benzyliminopyrins.

Die Verbindung ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig und auch im luftverdünnten Raume nicht unzersetzt destillierbar; sie zieht leicht Wasser und Kohlensäure aus der Luft an, weshalb die Elementaranalysen leicht zu wenig C und H finden lassen.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,2444 gr Substanz ergaben 0,6958 gr CO_2 und 0,1524 gr H_2O;

II. 0,1842 gr Substanz ergaben 0,5260 gr CO_2 und 0,1162 gr H_2O.

Berechnet:

für Formel $C_{18}H_{19}N_3$ 77,90 % C und 6,90 % H.

Gefunden:

I. 77,64 % C und 6,97 % H,
II. 77,87 % C und 7,06 % H.

Für Stickstoff nach obiger Formel berechnet: 15,19 % N.

I. 0,1936 gr Substanz = 25,0 ccm feuchten Stickstoff bei 760 mm Barometerstand und 17,0° C = gefunden: 14,92 % N;

II. 0,1814 gr Substanz = 23,7 ccm feuchten Stickstoff bei 759 mm Barometerstand und 18° C = gefunden: 15,00 % N.

In weniger guter Ausbeute konnte das 1-Phenyl-2-3-Dimethyl-2-5-Benzyliminopyrazol auch aus dem Jodmethylat des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Chlorpyrazols hergestellt werden; dieses Chlorpyrazol bildet sich bei

der Herstellung des Antipyrinchlorids als Nebenprodukt und wurde nach den Angaben von A. Michaelis und R. Pasternack[1] in das Jodmethylat übergeführt.

Salze des Benzyliminopyrins.

Salzsaures Salz.

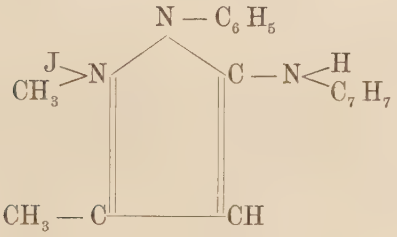
Es wurde versucht, ein salzsaures Salz des 1-Phenyl 2-3-Dimethyl 2-5-Benzyliminopyrazols herzustellen, indem diese Base in wasserfreiem Äther gelöst und trockenes Salzsäuregas eingeleitet wurde; es fiel auch ein halogenhaltiges weißes Pulver aus, doch zerfloß es an der Luft sofort. Anderseits wurde die Base in Salzsäure aufgelöst und diese Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, auch dieses Produkt war nicht zu isolieren.

Resultatlos verliefen ebenfalls verschiedene Versuche zur Reindarstellung eines Karbonates; das Karbonat bildet sich einerseits schon beim Stehen der Base an der Luft; es läßt sich aber nicht rein erhalten, da es stark hygroskopisch ist, anderseits kann man das Karbonat auch durch Einleiten von Kohlensäure in eine ätherische Lösung des Benzyliminopyrins erhalten. Die sich dabei ausscheidenden weißen Massen, die beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure aufbrausten, waren aber ebenfalls derart hygroskopisch, daß sie, auf einen Tonteller gebracht, von demselben nach kurzer Zeit aufgesogen waren.

[1] Ber. XXXII, 2408.

Versetzte man die Auflösung des Benzyliminopyrins in verdünnter Salzsäure, die also das salzsaure Benzyliminopyrin enthielt, mit verdünnter Jodkaliumlösung, so bildete sich das

Jodwasserstoffsaure Salz des Benzyliminopyrins.[1]



Es schied sich nach einigem Stehen an den Gefäßwandungen ab und ergab schwach gelblich gefärbte säulenartige Kristalle, die aus Alkohol umkristallisiert den Smp. 159° hatten.

0,3413 gr des Salzes ergaben 0,1972 gr Ag J, was 31,33 % J entspricht.

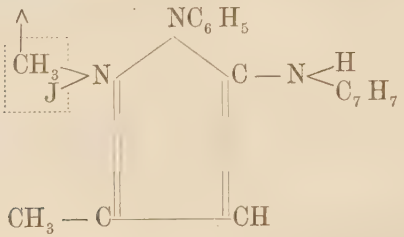
Nach der Formel $C_8 H_9 N_3 HJ$ berechnen sich 31,33 % J.

Ein Teil des jodwasserstoffsauren Salzes wurde im luftverdünnten Raume bei 20 mm Druck destilliert. Unter lebhaftem Aufschäumen spaltete sich bei ca. 50° Jodmethyl ab und bei 230—235° ging ein dickes gelbes Öl über, das

[1] Mol. Leitfähigkeitsbestg. pag. 58.

1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazol.

$C_{17}H_{17}N_3$.



dessen Eigenschaften mit dem Seite 35 beschriebenen, das auf eine andere Weise dargestellt ist, identisch sind.

Stickstoffbestimmung.

0,1302 gr Substanz ergaben 17,8 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 762 mm Druck.

Gefunden: 16,28 % N.

Berechnet: 16,00 % N.

Platinsalz des Benzyliminopyrins.

$(C_{18}H_{19}N_3\,HCl)_2\,PtCl_4$.

Die Base wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und tropfenweise eine 10 %ige Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure hinzugefügt, worauf sich rote amorphe Massen abschieden. Diese wurden abfiltriert, auf einem Tonteller abgepreßt und aus Alkohol, dem einige Tropfen konzentrierte Salzsäure zugesetzt waren, umkristallisiert. Es ergaben sich rotbraune Nädelchen vom Smp. 196°.

0,2008 gr dieses Platinsalzes hinterließen nach dem Glühen vor dem Gebläse einen Rückstand von 0,0400 gr Pt.

Gefunden: 19,93 % Pt.

Berechnet: 20,24 % Pt.

Golddoppelsalz des 1-Phenyl 2-3-Dimethyl 2-5-Benzyliminopyrazols (Benzyliminopyrins).

$(C_{18}H_{19}N_3HCl)AuCl_3$.

Die in verdünnter Salzsäure gelöste Base wurde mit 10%iger Goldchlorwasserstoffsäure versetzt; es schieden sich feste braune Massen ab, die aus salzsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert lange braune Nadeln vom Smp. 105° ergaben.

0,2826 gr des Goldsalzes ergaben 0,0892 Au = 31,63 % Au.

Berechnet nach obiger Formel = 31,93 % Au.

Quecksilberdoppelsalz des Benzyliminopyrins.

$C_{18}H_{19}N_3 \cdot HgCl_2$.

Zur Darstellung dieses Salzes versetzte ich die in verdünnter Salzsäure gelöste Base mit einer verdünnten Quecksilberchloridlösung, worauf sich das Quecksilbersalz als weiße Masse ausschied. Aus Wasser umkristallisiert, erhielt ich das Salz als feine weiße Nädelchen vom Smp. 110°.

0,2294 gr des Doppelsalzes ergaben 0,0963 HgS = 36,22 % Hg;

berechnet nach obiger Formel 36,49 % Hg.

Ferrocyanwasserstoffsaures Salz des 1-Phenyl 2-3-Dimethyl 2-5-Benzyliminopyrazols (Benzyliminopyrins).

$C_{18}H_{19}N_3 \cdot H_4FeCy_6$.

Die wässerige schwach salzsaure Lösung des Benzyliminopyrins wurde mit verdünnter Ferrocyankaliumlösung

versetzt, worauf das Salz als weißliches Pulver ausfiel. Nach mehrmaligem Waschen mit Äther erhielt es eine rein weiße Farbe und war analysenrein.

Nach angegebener Formel berechneten sich 11,3 % Fe, während 0,3200 gr des Salzes

0,0520 gr Fe_2O_3 = 0,0359 gr Fe = 11,2 % Fe

ergaben.

Pikrat des Benzyliminopyrins.

$(C_{18}H_{19}N_3)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$.

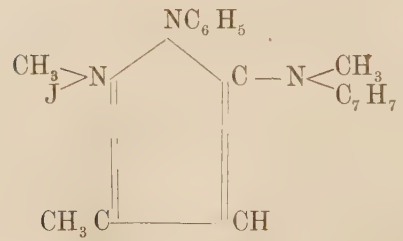
Die Base sowohl, als auch Pikrinsäure wurden, in kaltem Alkohol gelöst, zusammengebracht. Nach einiger Zeit schieden sich gelbe Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser den Smp. 138,5 ° zeigten.

0,1796 gr Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 753 mm und 17,5 ° C 26,2 ccm feuchten Stickstoff = 16,79 % N.

0,1806 gr Substanz ergaben 0,3752 gr CO_2 und 0,0703 gr H_2O = 56,66 % C = 4,35 % H.

Berechnet: 56,92 % C, 4,34 % H und 16,56 % N.

Jodmethylat des Benzyliminopyrins.



Der stark basische Charakter des Benzyliminopyrins und die hieraus folgende Reaktionsfähigkeit trat gerade bei der Herstellung dieser Verbindung in die Erscheinung, indem dieselbe mit etwas mehr als molekularer Menge Jodmethyl zusammengebracht und ein wenig angewärmt, heftig und unter starker Selbsterwärmung reagierte. Die entstehenden gelblichen Kristalle zeigten nach wiederholtem Umkristallisieren eine fast weiße Farbe vom Smp. 115 °.

Die Jodbestimmungen hatten folgende Ergebnisse:

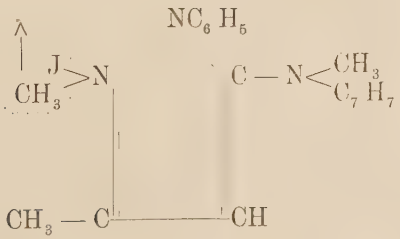
0,2918 gr Substanz = 0,1607 Ag J = 29,84 % J.
0,1824 „ „ = 0,1008 Ag J = 29,88 % J.
0,2004 „ „ = 0,1113 Ag J = 30,02 % J.

während die Formel

$$C_{18}H_{19}N_3 \cdot CH_3J \quad 30{,}31\,\%\,J$$

aufweist.

1-Phenyl 3-Methyl 5-Methylbenzylaminopyrazol[1]
1-Phenyl 3-Methyl 5-Pseudobenzyliminopyrazol.



Ein Quantum des Jodmethylates des Benzyliminopyrins wurde in einem Vakuumkölbchen der trocknen Destillation

[1] cf. pag. 43.

unterworfen; das Manometer zeigte anfänglich ein Vakuum von 20 mm, es stieg aber alsbald beim Erhitzen auf 50—60 mm, indem das sich abspaltende Jodmethyl gasförmig entwich; nachdem dies geschehen, zeigte das Vakuum wieder konstant 20 mm und zwischen 235° und 240° ging ein dickes gelbes Öl über, das sich als 1-Phenyl 3-Methyl 5-Pseudobenzylaminopyrazol erwies.

Es ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und Chloroform. Die Reaktion dieser Lösungen ist neutral.

Es ist unlöslich in Wasser.

Stickstoffbestimmung:

0,1992 gr der Substanz ergaben 26,6 ccm feuchten Stickstoff bei 761 mm und 18° C.

Gefunden = 15,38 % N

Berechnet aus $C_{18}H_{19}N_3$ = 15,19 % N.

Zur Identifizierung wurde das

Platinsalz
des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Pseudobenzyliminopyrazols

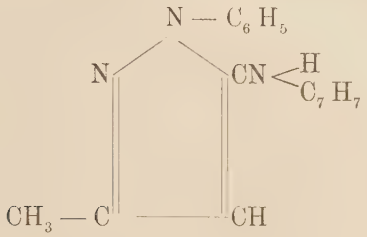
hergestellt. Die in verdünnter Salzsäure gelöste Base wurde tropfenweise mit 10 %iger Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, solange noch eine Trübung entstand. Nach einiger Zeit bildeten sich rotbraune Massen, die aus salzsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert ein mikrokristallinisches Pulver ergaben. Smp. 74°.[1]

Die Formel $(C_{18}H_{19}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ setzt voraus 20,24 % Pt.

0,2208 gr Platinsalz ergaben 0,0449 gr Platin = 20,34 % Pt.

[1] cf. pag. 41.

1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazol.



Im Ölbade bei 200° ließ man (1 Mol.) Antipyrinchlorid und (2 Mol.) Benzylamin 4 Stunden lang aufeinander einwirken. Es wurde dabei konstatiert, daß aus dem angebrachten Kühlrohr bei ca. 132° Chlormethyl entwich, indem es sich an einer darüber befestigten Gasflamme entzündete und mit intensiv grüner Flamme verbrannte.

Das Reaktionsprodukt wurde nach zwei Methoden weiter verarbeitet.

Es wurde die in Salzsäure gelöste Masse mit Äther ausgeschüttelt, um etwa gebildetes 1-Phenyl 3-Methyl 5-Chlorpyrazol, welches sich leicht aus Antipyrinchlorid durch Abspaltung von Chlormethyl bilden kann, zu entfernen; dann wurde diese wässerige salzsaure Lösung solange mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis eine deutlich alkalische Reaktion sich nachweisen ließ.

Hierbei schied sich ein gelbes Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Dieser ätherische Auszug wurde über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Äther verjagt und das zurückbleibende Öl im luftverdünnten Raum destilliert. Es ging bei einem Drucke von 12 mm

zunächst bei ungefähr 135° Benzylamin über und zwar fast quantitativ die Hälfte des angewandten Amins. Bisweilen erstarrte während des Destillierens diese Flüssigkeit, und es erwies sich diese Kristallmasse als kohlensaures Benzylamin, da sie den Smp. 101/102° zeigte und mit verdünnter Salzsäure versetzt aufbrauste; die beim Verdunsten zurückbleibenden Kristalle zeigten den Smp. des salzsauren Benzylamins, 240°. Beim weiteren Destillieren gingen zwischen 135° und 225° nur einige wenige Tropfen über, dagegen destillierte von 225°—233° ein sehr dickes gelbes Öl über, das den verschiedensten Versuchen, es fest zu erhalten, widerstand.

Nach der zweiten Methode, die auf der Eigenschaft des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Chlorpyrazols und des Benzylamins, mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein, beruhte, wurde derart verfahren, daß man das Einwirkungsprodukt von Benzylamin auf Antipyrinchlorid bei 200° mit verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion behandelte, mit Äther das abgeschiedene gelbe Öl extrahierte und nach dem Verdunsten des Äthers das Öl 4 Stunden mit Wasserdämpfen behandelte, d. h. solange als das abfließende Destillat durch darin gelöstes Benzylamin noch alkalisch reagierte. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert, der Auszug über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, hiervon nach 24 Stunden abfiltriert und der Äther verdampft. Es hinterblieb ebenfalls das dicke gelbe Öl, das zur Herstellung von Derivaten rein genug, zur Analyse aber bei 12 mm Druck im luftverdünnten Raum bei 225° bis 232° destilliert wurde. Die Ausbeuten an jenem

dicken gelben Öl, das sich durch die Analysen als das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazol erwies, waren in beiden Fällen gute und betrugen 80—85 % der Theorie.

Der Körper hat folgende Eigenschaften:

Unlöslich in Wasser — Unterschied vom 1-Phenyl 2-3-Dimethyl 2-5-Benzyliminopyrazol, dem anderen Einwirkungsprodukte von Benzylamin auf Antipyrinchlorid. — Löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform usw. zum Teil sehr leicht, doch reagieren diese Lösungen nicht alkalisch, wie diejenigen des 1-Phenyl 2-3-Dimethyl 2-5-Benzyliminopyrazols. Etwas von der Substanz auf Lakmuspapier gebracht bewirkt eine grüne Färbung. Die gelbe Farbe des Öles, das starke Opaleszenz zeigt, geht beim längeren Liegen am Licht in braun bis rotbraun über. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Die Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1747 gr Substanz ergaben 0,4963 gr CO_2 und 0,1076 gr H_2O.

II. 0,1822 gr Substanz ergaben 0,5168 CO_2 und 0,1105 gr H_2O.

III. 0,1911 gr Substanz ergaben 0,5438 CO_2 und 0,1165 gr H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_{17}H_{17}N_3$	I.	II.	III.
		%	%	%
C	77,49 %	77,42	77,36	77,50
H	6,50 %	6,89	6,78	6,81

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Dumas ausgeführt und hatten folgende Ergebnisse:

I. 0,1382 gr Substanz ergaben bei 19° und 758 mm Druck = 19,8 ccm N.

II. 0,1532 gr Substanz ergaben bei 21° und 756,5 mm Druck = 22,2 ccm N.

III. 0,1870 gr Substanz ergaben bei 19° und 758 mm Druck = 26,2 ccm N.

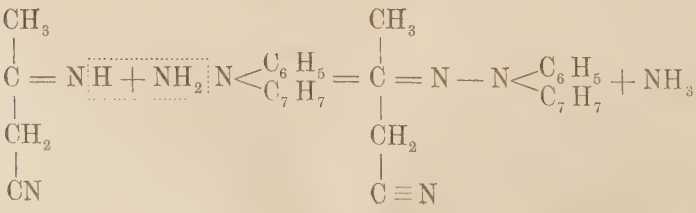
	Berechnet für:	Gefunden nach Analyse:		
	$C_{17}H_{17}N_3$	I.	II.	III.
N	15,99 %	16,30 %	16,37 %	16,01 %

Auch aus dem Jodmethylat des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Chlorpyrazol wurde durch Einwirkung von Benzylamin bei 180° während 4 Stunden im Ölbade und weiterem Verarbeiten des Reaktionsproduktes, wie oben beim Chlormethylat angegeben, die Base erhalten; jedoch war die Ausbeute geringer.

Schließlich führe ich noch eine Reihe von Versuchen an, das 5-Benzylaminopyrazol synthetisch zu erhalten.

Ich ging dabei von dem Benzylphenylhydrazon des Diacetonitrils aus und ließ auf dieses alkoholische Salzsäure einwirken. Es entstand daraus aber unter Abspaltung von Benzylchlorid das 5-Aminopyrazol.

Benzylphenylhydrazon des Diacetonitrils.



In molekularem Mengenverhältnisse wurden Diacetonitril und Benzylphenylhydrazin, in Essigsäure gelöst, in einem Zylinder eine Stunde geschüttelt. Es resultierte eine zähe gelblich weiße Masse, aus der nach sehr häufigem Auswaschen und Umkristallisieren aus Alkohol gut ausgebildete regelmäßige Kristalle erhalten wurden vom Smp. 105°.

C- und H-Bestimmung:

0,2038 gr Substanz lieferten 0,5769 gr CO_2 und 0,1243 gr H_5O.

Gefunden: 77,21 % C und 6,80 % H.
Berechnet: 77,57 % C und 6,46 % H.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1422 gr Substanz gaben bei 756,5 Barometerstand und 18° 20,0 ccm feuchten Stickstoff.

II. 0,1794 gr Substanz gaben bei 756,0 Barometerstand und 13,5° 24,5 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden: I. 16,13 % N. II. 16,09 % N.
Berechnet = 15,99 N.

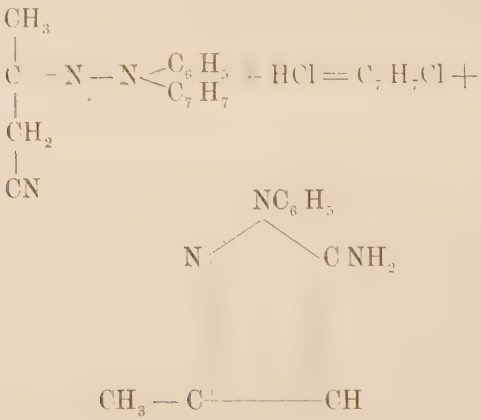
Das genannte Hydrazon wurde mit alkoholischer Salzsäure 4 Stunden im Einschmelzrohr auf 110° erhitzt, das Produkt mit verd. Natronlauge versetzt, mit Äther extrahiert und dieser ätherische Auszug über entwässertem Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein öliger Rückstand, der im luftverdünnten Raume destillliert wurde; bei 24 mm destillierte

bis 150° ein fast farbloses Öl = Frakt. I
von 150—245° einige wenige Tropfen = Frakt. II,
von 245—255° ein hellgelbes dickes Öl = Frakt. III.

Fraktion I erwies sich als zum größten Teil aus Benzylchlorid bestehend: destilliert bei 176°, zeigt stechenden Geruch. Fraktion III erstarrte auf Eis gebracht, zu weißen Kristallen, die nach dem Umkristallisieren den Smp. 115/116° zeigten.

Den Vorgang der Einwirkung zeigt folgende Formel:



Zur Identifizierung des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Aminopyrazols wurde dargestellt das salzsaure Salz: Smp. 198°.

Salzsaures Salz des

1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazols.

$C_{17}H_{17}N_3 \cdot HCl$.

Die Base wurde in wasserfreiem Äther gelöst und Salzsäuregas eingeleitet; es schieden sich weiße Massen

aus, die nach wiederholtem Waschen mit wasserfreiem Äther aus Alkohol umkristallisiert wurden. Es hinterblieb ein mikrokristallinisches Pulver vom Smp. 159°. Beim Liegen an der Luft färbt es sich gelblich und dissoziert leicht, besonders beim Erwärmen, in die Base und in Salzsäure.

Die Chlor-Bestimmung ergab aus 0,3783 gr Substanz 0,1760 Ag Cl = 11,51 % Cl.

Berechnet für obige Formel = 11,79 % Cl.

Resultatlos verliefen verschiedene Versuche zur Reindarstellung eines Karbonates.

Platindoppelsalz des
1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazols.

$(C_{17}H_{17}N_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + H_2O$.

Versetzt man eine Lösung des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazols in Salzsäure tropfenweise mit überschüssiger 10 %iger Platinchlorwasserstoffsäurelösung, so scheidet sich genanntes Platinsalz als voluminöser braunroter Niederschlag ab. Derselbe wurde abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und in Alkohol gelöst. Das Platinsalz schied sich aus demselben als mikrokristallinisches Pulver ab vom Smp. 109°.

Pt-Bestimmung:

0,3008 gr Pt-Salz hatten nach 5stündigem Trocknen abgenommen 0,0056 gr = 1 Mol H_2O und ergaben beim Veraschen und Glühen 0,0620 gr Pt.

Gefunden: 20,63 % Pt.
Berechnet: 20,42 % Pt.

Quecksilberdoppelsalz
des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazols.

— $C_{17}H_{17}N_3 \cdot HgCl_2$ —

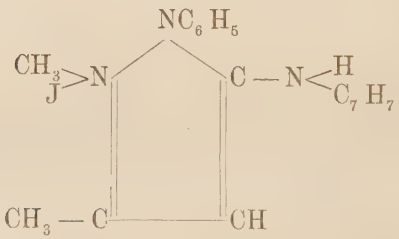
Das in Salzsäure gelöste Pyrazol wurde mit wässeriger Quecksilberchloridlösung versetzt; es schieden sich weißliche Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren den Smp. 129/130 ° zeigten.

Hg-Bestimmung:

0,2166 des Salzes gaben 0,0938 gr Hg S.

Gefunden: 37,14 % Hg.
Berechnet: 37,48 % Hg.

Jodmethylat
des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazols.



Molekulare Mengen des Pyrazols und Jodmethyl wurden im geschlossenen Rohr erhitzt, das ölige Produkt mit Wasser extrahiert und die sich daraus abscheidenden gelblichen Kristalle aus Wasser umkristallisiert. Smp. 159 °.

Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

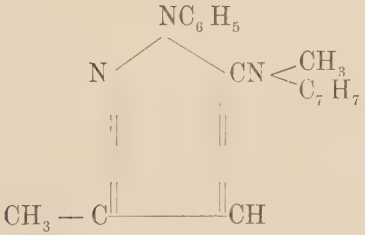
Jodbestimmung:

0,2184 gr Substanz gaben 0,1257 gr Jodsilber.

Gefunden: 31,11 % J.
Berechnet: 31,33 % J.

Dieses Jodmethylat ist identisch mit dem jodwasserstoffsauren Benzyliminopyrin; versetzt man seine wässerige Lösung mit Natronlauge, so scheidet sich das Benzyliminopyrin aus.

1-Phenyl 3-Methyl 5-Methylbenzylaminopyrazol.



1 Teil Antipyrinchlorid und 2 Teile Benzylmethylamin wurden bei 200 ° im Ölbade 4 Stunden erhitzt; es resultierte ein Kristallbrei, der in verdünnter Salzsäure gelöst wurde. Hierbei schied sich der in Salzsäure unlösliche Teil des Kondensationsgemisches: das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Chlorpyrazol, ab, das sich leicht bei 200 ° aus Antipyrinchlorid durch Abspaltung von Chlormethyl bildet.

Nachdem man dasselbe mit Äther aufgenommen und so entfernt hatte, wurde mit stark verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und abermals mit Äther extrahiert. Dieses Lösungsmittel wurde dann abdestilliert und das zurückbleibende gelbe Öl 4 Stunden mit Wasserdämpfen behandelt, um das zurückgebildete Benzylmethylamin zu entfernen. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert, die Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers das zurückbleibende gelbe Öl im luftverdünnten Raume destilliert. Es ging bis auf wenige Tropfen unter 20 mm Druck zwischen 238 ° und 244 ° über als dickflüssiges gelbes Öl, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, und Toluol, aber unlöslich in Wasser. Diese Lösungen sind neutral.

C- und H-Bestimmung:

0,1674 gr Substanz gaben 0,4774 gr CO_2 und 0,1042 H_2O.

Gefunden: 77,78 % C und 6,96 % H.

Berechnet: 77,90 % C und 6,90 % H.

N-Bestimmung:

0,1802 gr Substanz gaben bei 762 mm Druck und 20 ° C 24,2 ccm feuchten Stickstoff = 15,34 % N.

Berechnet = 15,10 % N.

Platindoppelsalz des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Methyl-Benzylaminopyrazols.

Das Pyrazol wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, 10 %ige Platinchlorwasserstoffsäure hinzugegeben und

die sich ausscheidenden rotbraunen Flocken aus Alkohol, dem einige Tropfen konzentrierter Salzsäure zugesetzt waren, umkristallisiert. Smp. 74 °.

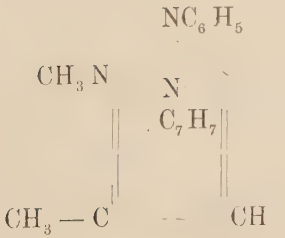
Pt-Bestimmung:

0,1680 gr des Doppelsalzes ergaben beim Glühen vor dem Gebläse 0,0342 gr Pt = 20,36 % Pt.

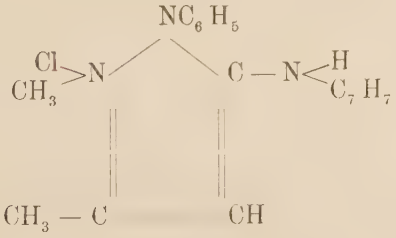
Berechnet: 20,24 % Pt.

Umwandlung des Benzyliminopyrins in das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazol.

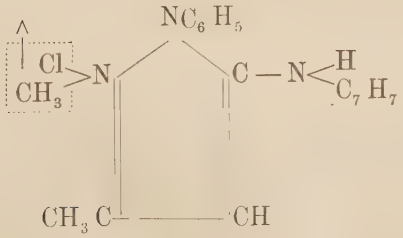
I.



II.

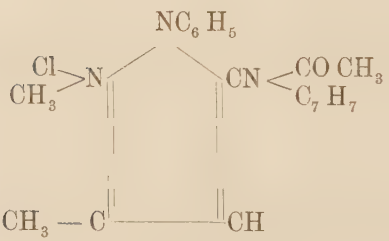


III.



Gleiche Teile Benzyliminopyrin (I) und Salmiak wurden in einem Kölbchen innig gemischt und dann der trocknen Destillation unterworfen. Es entwich zuerst Ammoniak, dann schäumte die Masse stark auf und es zersetzte sich das intermediär gebildete salzsaure Benzyliminopyrin (II) derart, daß Chlormethyl, welches mit grüngesäumter Flamme verbrannte, entwich, und das zurückbleibende dunkelbraune Öl bei der Destillation das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazol (III) lieferte. Außer der Tatsache, daß das Öl bei 20 mm bei 250—255 ° überging, diente auch das aus der so gewonnenen Substanz hergestellte Platindoppelsalz zu seiner Identifizierung.

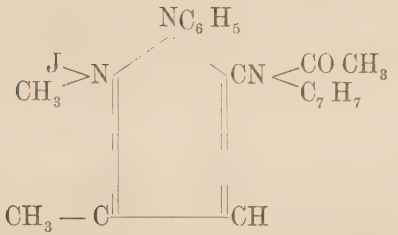
Chloracetylat des Benzyliminopyrins.



Molekulare Mengen der in wasserfreiem Äther gelösten Base und Acetylchlorid wurden in einem Glasschälchen zusammengebracht. Die Reaktion erfolgte unter starker Selbsterwärmung äußerst stürmisch. Es ergab sich aber bei der Reinigung des entstandenen

Additionsproduktes, daß dasselbe hygroskopisch war; es wurde daher aus demselben das

Jodacetylat des Benzyliminopyrins



dargestellt, indem das Chlorid in Wasser gelöst und diese Lösung mit einer verdünnten Jodkaliumlösung versetzt wurde. Nach einigem Stehen schied sich das Jodacetylat an der Gefäßwandung in weißgelblichen Kristallen aus, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser weiße Säulchen vom Smp. 156 ° darstellten.

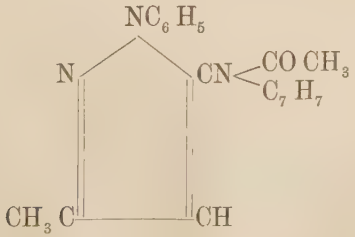
Jodbestimmung:

0,1978 gr des Salzes ergaben 0,1034 gr Jodsilber.

Gefunden: 28,22 % J.

Berechnet: 28,41 % J.

1-Phenyl 3-Methyl 5-Acetylbenzylaminopyrazol.



Beim Destillieren des Chloracetylates des Benzyliminopyrins im Vakuum spaltete sich bei 18 mm zwischen 50 und 60 ° Chlormethyl ab, was ein Steigen des Druckes zur Folge hatte. Nachdem dasselbe entwichen war, fiel der Druck wieder auf 18 mm und zwischen 240 ° und 245 ° ging ein halogenfreies, gelbes, dickflüssiges Öl von der Konsistenz des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazols über, das nach einiger Zeit zu weißen Blättchen erstarrte, die nach dem Umkristallisieren aus Chloroform den Smp. 114 ° zeigten.

Löslichkeitsverhältnisse analog dem 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylmainopyrazol, also: Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Toluol.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1621 gr Substanz = 0,4430 gr CO_2 und 0,0948 gr H_2O.

Gefunden: 74,53 % C und 6,57 % H.

Berechnet: 74,76 % C und 6,23 % H.

N-Bestimmung:

0,1672 gr Substanz ergaben bei 14 ° C und 760 mm Barometerstand 20,0 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden: 14,00 % N.

Berechnet: 13,77 % N.

Salzsaures Salz des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Acetylbenzylaminopyrazol.

$C_{19} H_{19} N_3 O \cdot H Cl$.

Das in verdünnter Salzsäure gelöste Pyrazol kristallisierte aus dieser bis zur beginnenden Trübung

eingedampften Lösung in weißen Kristallblättchen vom Smp. 203 °.

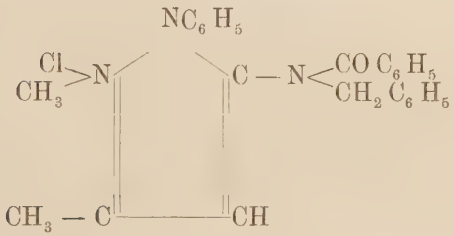
Chlorbestimmung:

0,2106 gr Substanz ergaben 0,0878 gr Ag Cl.

Gefunden: 10,30 % Cl.

Berechnet: 10,40 % Cl.

Chlorbenzoylat des Benzyliminopyrins.



Die in Benzol gelöste Base wurde mit molekularer Menge Benzoylchlorid versetzt; unter starker Selbsterwärmung bildete sich das Additionsprodukt als eine weißlichgelbe, feste Masse, die, da in Äther unlöslich, verschiedentlich hiermit gewaschen wurde. Die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Chloroform erhaltenen kleinen quadratischen Kristalle zeigten den Smp. 100 °.

In Wasser, Alkohol, Chloroform sind sie löslich, in Äther, Benzol, Toluol dagegen unlöslich.

Chlorbestimmung (durch direkte Fällung):

0,2018 gr Substanz ergaben 0,0680 gr Chlorsilber.

Gefunden: 8,33 % Cl.

Berechnet: 8,56 % Cl.

Platindoppelsalz des Chlorbenzoylates des Benzyliminopyrins.

$(C_{25}H_{24}N_3OCl \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Die wässerige Lösung des Chlorbenzoylates wurde mit 10 %iger Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, worauf sich das Platindoppelsalz als ein hellbraunes kristallinisches Pulver abschied. Als solches fiel es auch beim Versuche, es aus Alkohol umzukristallisieren, aus demselben aus. Smp. 206 °.

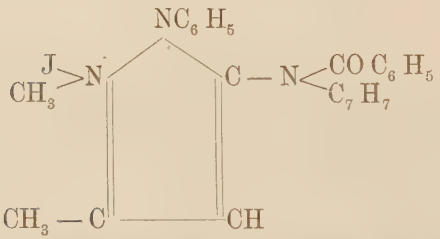
Pt-Bestimmung:

0,1204 gr des Salzes gaben 0,0184 gr Platin.

Gefunden: 14,9 % Pt.

Berechnet: 15,6 % Pt.

Jodbenzoylat des Benzyliminopyrins.



Das in Wasser gelöste Chlorbenzoylat wurde mit einer verdünnten Jodkaliumlösung versetzt; aus der Mischung schieden sich nach und nach Kristalle ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren den Smp. 51 ° zeigten.

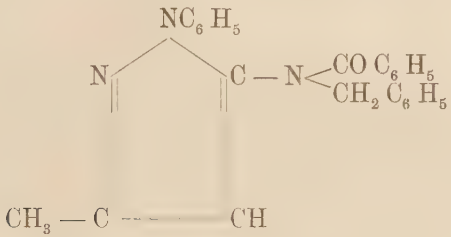
Jodbestimmung:

0,2080 Substanz gaben 0,0956 Jodsilber.

Gefunden: 24,82 % J.

Berechnet: 24,92 % J.

1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzoylbenzylaminopyrazol.



Diese Verbindung wurde erhalten bei der Destillation des Chlorbenzoylates des Benzyliminopyrins im luftverdünnten Raume. Der Verlauf der Reaktion war ganz analog der Darstellung des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Acetylbenzylaminopyrazols.[1] Bei 18 mm Druck ging zwischen 250 und 255 ° ein hellgelbes dickes Öl über, das allmählich zu Kristallen erstarrte, die nach dem Umkristallisieren aus Chloroform den Smp. 121 ° zeigten.

Löslich in Alkohol und Chloroform. Unlöslich in Wasser, Natronlauge, Benzol und Äther.

N-Bestimmung:

0,1526 gr Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 757,5 mm und 17 ° 15,5 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden: 11,70 % N.

Berechnet: 11,45 % N.

C- und H-Bestimmung:

0,1877 gr Substanz ergaben 0,5420 gr CO_2 und 0,1017 gr H_2O.

Gefunden: 78,74 % C und 6,06 % H_2.

Berechnet: 78,48 % C und 5,80 % H.

[1] pag. 48.

1-Phenyl 3-Methyl 5-Acetyl resp. -Benzoylbenzylamino-pyrazol aus dem entsprechenden Chloracetylat resp. Chlorbenzoylat.

Bei 18 mm Druck destillierte zwischen 268 und 275 ° ein dickes, gelbes Öl über, das erstarrte und gut ausgebildete Kristalle lieferte vom Smp. 106 °.

Versuche, diese Verbindung als Einwirkungsprodukt des Dibenzylamins auf das Antipyrinchlorid zu erhalten, hatten nicht den gewünschten Erfolg.

C- und H-Bestimmung:

0,1572 gr Substanz lieferten 0,4688 gr CO_2 und 0,0951 gr H_2O.

Gefunden: 81,34 % C und 6,76 % H.
Berechnet: 81,58 % C und 6,52 % H.

N-Bestimmung:

0,1702 gr Substanz ergaben bei 758 mm Barometerstand und 15 ° C 17,8 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden: 12,12 % N.
Berechnet: 11,90 % N.

Salzsaures Salz
des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Dibenzylaminopyrazol.
$C_{24}H_{23}N_3 \cdot HCl$.

Die Base wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Es schieden sich Kristalle ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren weiße Nadeln vom Smp. 148 ° darstellten.

Chlor-Bestimmung:

0,2600 gr des Salzes gaben 0,0930 gr Ag Cl.

Gefunden: 8,84 % Cl.

Berechnet: 9,11 % Cl.

Platindoppelsalz
des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Dibenzylaminopyrazol.

$(C_{24} H_{23} N_3 HCl)_2 Pt Cl_4$.

Die in verdünnter Salzsäure gelöste Base wurde mit 10 %iger Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, worauf sich das Platindoppelsalz als braunroter Niederschlag abschied. Die aus salzsäurehaltigem Alkohol umkristallisierten kleinen Kristalle zersetzten sich bei 178°.

Pt-Bestimmung:

0,3520 gr des Doppelsalzes gaben beim Glühen vor dem Gebläse 0,0688 gr Pt.

Gefunden: 17,84 % Pt.

Berechnet: 17,3 % Pt.

Molekulargewichts-Bestimmungen des Benzylaminopyrins.

A: in Benzol.

1. 0,3130 gr Substanz in 21,7518 gr Benzol, — d. i. 1,439 gr Substanz in 100 gr Benzol — ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,235 °.

2. 0,4612 gr Substanz in 23,1800 gr Benzol, — d. i. 1,9897 gr Substanz in 100 gr Benzol — ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,331 °.

Gefunden: 1) 300. 2) 294.
Berechnet: 277.

B: in Wasser.

0,1849 gr Substanz in 20,0010 gr Wasser — d. i. 0,9245 gr Substanz in 100 gr Wasser — ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,170.

Gefunden: 103,3.
Berechnet: 277.

Dies Ergebnis findet eine Erklärung darin, daß wässerige Lösungen der Elektrolyte (Säuren, Basen, Salze) stets zu große Werte des osmotischen Druckes, also zu kleine des Molekulargewichtes zeigen.

Bestimmungen der Molekularen Leitfähigkeit des Benzylaminopyrins, des Antipyrins und einiger Derivate derselben.

Die Herstellung der Lösungen erfolgte unter bestmöglichstem Abschluß von Kohlensäure der Luft; trotzdem ist, wie auch Bredig[1] angibt, bei Verdünnungen über N/250 der Einfluß der Kohlensäure immerhin merklich, zumal das Benzylaminopyrin mit großer Begierde gerade in wässeriger Lösung Kohlensäure anzieht.[2] Deshalb sind auch die beim „Benzylaminopyrin" gefundenen Daten vermutlich um ein Geringes zu niedrig.

Temperatur bei allen Messungen 18 °.

Leitfähigkeit des benutzten Wassers $= 6{,}72 \times 10^{-6}$.

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie 13, 292.

[2] cf. pag. 27 dieser Dissertation.

I. Benzylaminopyrin.

Kapazität des Gefäßes 0,350.

	N/20	N/30	N/40	N/100	N/500	N/1000
w.	44,4	66,0	87,5	218,4	1113,0	2273,0
K.	0,00788	0,00530	0,00400	0,001602	0,0003144	0,000154
$10^3 K.$	7,88	5,30	4,00	1,602	0,3144	0,1540
Mv.	157,6	159,0	160,0	160,2	157,2	154,0

II. Jodwasserstoffsaures Benzylaminopyrin

(oder[1] Jodmethylat des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Benzylaminopyrazols).

Kapazität des Gefäßes = 0,350.

	N/30	N/60	N/120	N/300	N/600	N/1200	N/3000
w.	160	290	571	1360	2625	5120	10703
K.	0,00219	0,001208	0,000612	0,000250	0,000128	0,000065	0,0000259
$10^3 K.$	2,19	1,208	0,612	0,250	0,128	0,065	0,0259
Mv.	65,7	72,4	73,4	75,2	76,8	78,0	77,7

[1] cf. pag. 43 dieser Dissertation.

III. Antipyrin $N/_{10} = 0{,}00000902$.

Zum Vergleich folgender Auszug aus: „Winkelblech, amphotere Elektrolyte und innere Salze."

Betaïn (1 Mol. Betaïn und 1 Mol. NaOH.)

	$N/_{32}$	$N/_{64}$	$N/_{128}$	$N/_{256}$
Mv.	215	218	217	213
μ, NaOH	214	218	217	214

IV. Jodwasserstoffsaures Antipyrin.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{40}$	$N/_{100}$	$N/_{250}$	$N/_{500}$	$N/_{1000}$
Mv.	178,6	222,0	265,0	309,0	340,0	360,1	377,1

Zum Vergleich: Winkelblech gibt für Betaïnchlorhydrid an:

	$N/_{64}$	$N/_{128}$	$N/_{256}$	$N/_{512}$	$N/_{1024}$
Mv.	273	307	339	361,0	373

Diese Zahlen zeigen deutlich, daß das jodwasserstoffsaure Antipyrin und das Betaïnchlorhydrid sich elektrochemisch gleich verhalten.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für seinen stets bereitwilligst erteilten Rat auszusprechen; ebenso möchte ich auch hier Herrn Professor Dr. Kümmell, der mir in liebenswürdigster Weise in seinem Privatlaboratorium die Apparate für die physikalischen Messungen zur Benutzung überließ, herzlichst dafür danken.

Richard Blume.